

Express Mail Label No. \_\_\_\_\_

Dated: \_\_\_\_\_

Docket No.: 09483/0200797-US0  
(PATENT)**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**In re Patent Application of:  
Todomu Nishino et al.

Application No.: 10/761,508

Confirmation No.: N/A

Filed: January 20, 2004

Art Unit: N/A

For: HEAT-RESISTANT PLASTIC TUBE

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2001-220495	July 19, 2001

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: April 14, 2004

Respectfully submitted,

By MARIE GILFILLAN

Joseph R. Robinson

Registration No.: 33,448

DARBY &amp; DARBY P.C.

P.O. Box 5257

New York, New York 10150-5257

(212) 527-7700

(212) 753-6237 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicants

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                      2001年 7月19日  
Date of Application:

出願番号                      特願2001-220495  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [JP 2001-220495]

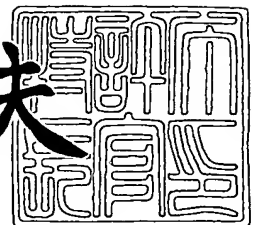
出願人                      ニッタ・ムアー株式会社  
Applicant(s):

出願  
(1)  
(2)  
(3)  
(4)  
(5)  
(6)  
(7)  
(8)  
(9)  
(10)  
(11)  
(12)  
(13)  
(14)  
(15)  
(16)  
(17)  
(18)  
(19)  
(20)  
(21)  
(22)  
(23)  
(24)  
(25)  
(26)  
(27)  
(28)  
(29)  
(30)  
(31)  
(32)  
(33)  
(34)  
(35)  
(36)  
(37)  
(38)  
(39)  
(40)  
(41)  
(42)  
(43)  
(44)  
(45)  
(46)  
(47)  
(48)  
(49)  
(50)  
(51)  
(52)  
(53)  
(54)  
(55)  
(56)  
(57)  
(58)  
(59)  
(60)  
(61)  
(62)  
(63)  
(64)  
(65)  
(66)  
(67)  
(68)  
(69)  
(70)  
(71)  
(72)  
(73)  
(74)  
(75)  
(76)  
(77)  
(78)  
(79)  
(80)  
(81)  
(82)  
(83)  
(84)  
(85)  
(86)  
(87)  
(88)  
(89)  
(90)  
(91)  
(92)  
(93)  
(94)  
(95)  
(96)  
(97)  
(98)  
(99)  
(100)

2004年 2月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号    出証特2004-3010982

【書類名】 特許願

【整理番号】 J101185084

【提出日】 平成13年 7月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22B 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 三重県名張市八幡 1 3 0 0 番 4 5 ニッタ・ムアー株式会社 名張工場内

【氏名】 西野 駐

【発明者】

【住所又は居所】 三重県名張市八幡 1 3 0 0 番 4 5 ニッタ・ムアー株式会社 名張工場内

【氏名】 中林 祐治

【発明者】

【住所又は居所】 三重県名張市八幡 1 3 0 0 番 4 5 ニッタ・ムアー株式会社 名張工場内

【氏名】 眞井 良二

【特許出願人】

【識別番号】 000247258

【氏名又は名称】 ニッタ・ムアー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078282

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 秀策

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001878

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107542

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性樹脂チューブ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル系エラストマーから実質的になる耐熱性樹脂チューブであって、形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^{\circ}$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下である耐熱性樹脂チューブ。

【請求項 2】 少なくとも、ポリエステル系エラストマーから実質的になる内層と該内層の外側に積層されており結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる外層と、を有し、形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^{\circ}$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下である耐熱性樹脂チューブ。

【請求項 3】 少なくとも、結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる内層と該内層の外側に積層されておりポリエステル系エラストマーから実質的になる外層と、を有し、形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^{\circ}$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下である耐熱性樹脂チューブ。

【請求項 4】 少なくとも、ポリエステル系エラストマーから実質的になる内層と、該内層の外側に積層されており結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる中間層と、該中間層の外側に積層されておりポリエステル系エラストマーから実質的になる外層と、を有し形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^{\circ}$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下である耐熱性樹脂チューブ。

【請求項 5】 前記チューブが自動車のエンジンルーム内に使用される燃料移送用チューブである請求項 1～4 のいずれかの項に記載の耐熱性樹脂チューブ。

【請求項 6】 前記チューブが、その全長又は一部分が蛇腹状に加工された蛇腹部を有する請求項 1～5 のいずれかの項に記載の耐熱性樹脂チューブ。

【請求項 7】 前記チューブの最内層が表面抵抗値  $10^2 \sim 9 \Omega$  を有する請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の耐熱性樹脂チューブ。

【請求項 8】 曲げ部を有する請求項 1 ～ 7 のいずれかの項に記載の耐熱性樹脂チューブの製造方法であって、耐熱性樹脂チューブ本体を熱曲げ加工用型にセットする工程と、該チューブ本体を型内で  $190^\circ\text{C}$  以上に加熱する工程と、該チューブ本体を型内にセットした状態で冷却する工程と、を包含する曲げ部を有する耐熱性樹脂チューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、使用環境雰囲気以上の温度で熱曲げ加工が可能で、熱曲げ加工後、使用雰囲気温度中に放置後も、曲げ形状の保持性に優れた耐熱性チューブに関し、詳しくは、耐熱性が要求される、例えばエンジンルーム内での使用が可能な燃料移送用樹脂チューブに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、自動車のエンジンルーム内は機器類の高密度化に伴い、エンジンルーム内温度が上昇する傾向があり、最高温度が  $150^\circ\text{C}$  にも達する場合がある。自動車に使用される各種チューブ類は、一般に、ある形状に熱曲げ加工された状態で、配管されるが、これら熱曲げ加工された各種チューブ類は、高温に曝されることにより、通常、曲げ形状に変化が生じる。これら曲げ形状に変化が生じた際、近辺の高温部へ樹脂チューブが接触する事によって、樹脂チューブの強度が低下し、破裂する危険性がある。

【0003】

また、一般に、樹脂チューブは一定期間高温にさらされると、柔軟性を失うため、自動車走行時の振動によって、騒音の問題を引き起こす可能性がある。さらに、チューブの曲げ形状に変化が生じ、または剛性が増すことによって、接続部の継手または樹脂チューブ間に過剰な応力が加わることにより、継手またはチューブの破損を引き起こす可能性がある。

**【0004】**

また、通常、チューブの熱曲げ加工時には、温度の影響によりチューブの径寸法が変化すると、接続部分での気密性およびその保持性能に悪影響を及ぼす。

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の実状に着目してなされたものであり、その目的とするところは、使用環境雰囲気以上の温度で熱曲げ加工が可能で、熱曲げ加工後、使用雰囲気温度中に放置後も、曲げ形状の保持性に優れた耐熱性チューブを提供することにある。

**【0006】**

本発明の他の目的は、径変化が少なく、かつ柔軟性を保持することができる耐熱性に優れた熱曲げチューブを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、最高温度が150℃にも達する自動車のエンジンルーム内等の環境雰囲気内においても、熱曲げ加工された形状、寸法、柔軟性を保持することができる耐熱性に優れたチューブを提供することにある。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

請求項1記載の耐熱性樹脂チューブは、ポリエステル系エラストマーから実質的になる耐熱性樹脂チューブであって、形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^\circ$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下であり、そのことによって上記目的が達成される。

**【0008】**

請求項2記載の耐熱性樹脂チューブは、少なくとも、ポリエステル系エラストマーから実質的になる内層と該内層の外側に積層されており結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる外層と、を有し、形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^\circ$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下であり、そのことにより上記目的が達成される。

**【0009】**

請求項3記載の耐熱性樹脂チューブは、少なくとも、結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる内層と該内層の外側に積層されておりポリエステル系エラストマーから実質的になる外層と、を有し、形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^\circ$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下であり、そのことにより上記目的が達成される。

**【0010】**

請求項4記載の耐熱性樹脂チューブは少なくとも、ポリエステル系エラストマーから実質的になる内層と、該内層の外側に積層されており結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる中間層と、該中間層の外側に積層されておりポリエステル系エラストマーから実質的になる外層と、を有し形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^\circ$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下であり、そのことにより上記目的が達成される。

**【0011】**

一つの実施態様では、前記チューブが自動車のエンジンルーム内に使用される燃料移送用チューブである。

**【0012】**

請求項6記載の耐熱性樹脂チューブは、その全長又は一部分が蛇腹状に加工された蛇腹部を有する請求項1～5のいずれかの項に記載の耐熱性樹脂チューブであること、を含有し、そのことにより上記目的が達成される。

**【0013】**

請求項7記載の耐熱性樹脂チューブは、最内層が表面抵抗値 $10^2 \sim 9\Omega$ を有する請求項1～6のいずれかの項に記載の耐熱性樹脂チューブであること、を含有し、そのことにより上記目的が達成される。

**【0014】**

請求項8記載の耐熱性樹脂チューブの製造方法は、曲げ部を有する請求項1～7のいずれかの項に記載の耐熱性樹脂チューブの製造方法であって、耐熱性樹脂

チューブ本体を熱曲げ加工用型にセットする工程と、該チューブ本体を型内で 190℃以上に加熱する工程と、該チューブ本体を型内にセットした状態で冷却する工程と、を包含し、そのことにより上記目的が達成される。

#### 【0015】

##### 【発明実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の耐熱性樹脂チューブは次の 4 つの形態を有し得る。

#### 【0016】

(1) 図 1 に示すように、ポリエステル系エラストマーから実質的になるチューブ 8。

#### 【0017】

(2) 図 2 に示すように、少なくとも、ポリエステル系エラストマーから実質的になる内層 11 と該内層 11 の外側に積層されており結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる外層 12 と、を有するチューブ 10。

#### 【0018】

(3) 図 3 に示すように、少なくとも、結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる内層 21 と該内層 21 の外側に積層されておりポリエステル系エラストマーから実質的になる外層 22 と、を有するチューブ 20。

#### 【0019】

(4) 図 4 に示すように、少なくとも、ポリエステル系エラストマーから実質的になる内層 31 と、該内層 31 の外側に積層されており結晶性ポリエステル系樹脂から実質的になる中間層 32 と、該中間層 32 の外側に積層されておりポリエステル系エラストマーから実質的になる外層 33 と、を有するチューブ 30。

#### 【0020】

図 5 に示すように、チューブ 40 には、蛇腹部 41 が一つまたは間隔をおいて複数設けられていてもよい。

#### 【0021】

本発明に使用されるポリエステル系エラストマーは、ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体、ポリエステル-ポリエステルブロック共重合体等が挙げ

られる。

#### 【0022】

上記ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体は、芳香族ポリエステルをハードセグメント、脂肪族ポリエーテルをソフトセグメント成分とし、ポリエステル-ポリエステルブロック共重合体は芳香族ポリエステルをハードセグメント、脂肪族ポリエステルをソフトセグメント成分とし、それぞれ両者が交互に繰り返し並んでいる事により、ゴム状弾性体の性質を有するブロック共重合体である。

#### 【0023】

このようなポリエステルハードセグメントを構成する酸及びグリコールは、それぞれ主として芳香族ジカルボン酸、および炭素数2～15のアルキレングリコールである。

#### 【0024】

ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、エチレンビス(p-オキシ安息香酸)、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、p-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)安息香酸等が挙げられる。

#### 【0025】

アルキレングリコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサメチレンジメタノール、シクロヘキサンジエタノール、ベンゼンジメタノール、ベンゼンジエタノール等が挙げられる。

#### 【0026】

上記ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体のソフトセグメントを構成する脂肪族ポリエーテルは、平均分子量が500～5000程度のポリオキシアルキレングリコールである、このポリオキシアルキレングリコールは、アルキレン基が2～9個の炭素原子を有するオキシアルキレングリコールをモノマー単位とする。

#### 【0027】

具体的にはポリ（オキシエチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール等が好適な例として挙げられる。ポリエーテルは、単独、ランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいは2種類以上のポリエーテル混合物であっても良い。さらに、ポリエーテルの分子鎖中に少量の脂肪族基、芳香族基を有していても良い。また、イオウ、窒素、リン等を有する改質ポリエーテルでも良い。

#### 【0028】

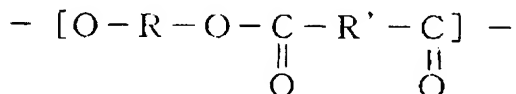
ポリエステルーポリエステルブロック共重合体のソフトセグメントを構成する脂肪族ポリエステルとしては、塩基酸と脂肪族グリコールとの脱水縮合反応によって得られる縮合系ポリエステルや、 $\gamma$ -ブチロラクトンや $\epsilon$ -カプロラクトン等に代表されるラクトンの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルが用いられる。また、これらのポリエステル累を2種類以上用いても良い。

#### 【0029】

本発明に使用される結晶性ポリエステルは次の基本構造式：

#### 【0030】

#### 【化1】



（式中、Rは炭素鎖中に2～12個、有利に2～8個のC原子を有する2価の分岐鎖状または非分岐鎖状の脂肪族基および／または脂環式基を表し、R'は炭素骨格中に6～20個、有利に8～12個のC原子を有する2価の芳香族基を表す）を有する。

#### 【0031】

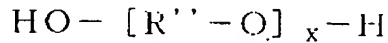
ジオールの例としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、等が挙げられる。

#### 【0032】

記載したジオールの25モル%までは、第2の既に上記したジオールによって代替されていてもよい。または次の一般式:

【0033】

【化2】



(式中、R' は2~4個のC原子を有する2価の基を表し、x は2~50の値であることができる)で示されるジオールによって代替されても良い。

【0034】

有利には、ジオールとしてエチレングリコールおよびテトラメチレングリコールが使用される。

【0035】

芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸もしくは2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸がこれに該当する。

このジカルボン酸の20モル%までは、脂肪族ジカルボン酸、例えばコハク酸、マレイン酸、フマル酸、セバシン酸、ドデカンジ酸等によって代替されていても良い。

【0036】

更に必要に応じて、耐熱性に影響を及ぼさない範囲で、各層には、他の樹脂やエラストマー成分、あるいは接着性を向上させるために官能基を有する化合物を溶解混合したり、各種の添加剤(例えば、酸化防止剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、補強剤、安定剤、加工助剤、導電材)を含有しても良い。

【0037】

本発明のチューブは、形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^\circ$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下である。さらに好ましくは形

形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 5^{\circ}$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 1\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 10\%$ 以下である。これらの試験方法は後述する。

#### 【0038】

形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^{\circ}$ を超える場合には、配管近辺の他の部材と干渉して、チューブが溶融したり、摩耗したりし、強度低下に至って損傷するという欠点があり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ を超える場合には、チューブと他の部材との接続部分の気密性や強度が低下するという欠点があり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ を超える場合には、他部材からの振動を十分に吸収できず騒音の原因となるなどの問題点がある。

#### 【0039】

本発明の耐熱性樹脂チューブは、上記成分を含有する樹脂組成物を成形する事によって得られる。成形法には、公知の方法が採用でき、例えば、各成分を混練したのち成形する方法、二軸押出した後成形する方法、チューブ押出により成形する方法がある。また、上記のような多層構造の耐熱性樹脂チューブは、それ自体が公知の共押出成形、押出コーティング等の任意の成形方法によって成形できる。例えば、層構成に応じた複数の押出機と多層用チューブダイを用いた共押出成形で効率よく成形できる。さらに、蛇腹構造を有するチューブも公知のコルゲーター機を用いる方法や、チューブ成形後に別工程でコルゲート状の型を用いて熱成形するなどして得る事ができる。

#### 【0040】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、以下の実施例において、形状保持性能試験、寸法安定性能試験、柔軟性の保持性能試験は次の方法により評価した。

①熱曲げ加工方法 図6および図7に示すように、 $90^{\circ}$ の熱曲げ加工型2にチューブ1をセットし、 $160^{\circ}\text{C}$ 、 $180^{\circ}\text{C}$ 、 $190^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ の各温度のエアオーブン中に30分放置後、型2を取出し、直ちに、水中にて5分間冷却する

## ②評価方法

## ②-1 熱曲げ加工品の形状保持性能の評価方法

上記熱曲げ加工にて得られた熱曲げ加工品を、150℃のエアオープン中で1時間熱処理を行い、取出し後、直ちに水中にて5分間冷却する。

【0041】

図8に示すように、熱曲げ加工品Aと150℃×1時間熱処理品Bのそれぞれの角度 $\theta 1$ 、 $\theta 2$ を測定し、次式により角度変化量を算出する。

角度変化量(°) = 150℃×1時間熱処理品Bの角度 $\theta 2$ (°) - 熱曲げ加工品Aの角度 $\theta 1$ (°)

## ②-2 寸法安定性能の評価方法

自動車に使用されるチューブ類は、一般に、接続部品に挿入又は圧入した状態で使用されることが多いため、寸法安定性能の評価はチューブの内径の変化量を測定することにより実施した。

内径測定：チューブ末端にゲージを挿入することにより測定する。

内径変化率(%) =  $100 \times (\text{熱曲げ加工後または} 150^\circ\text{C} \times 1 \text{時間熱処理後の内径} - \text{未処理品の内径}) / \text{未処理品の内径}$

## ③柔軟性の保持性能の評価方法

柔軟性の保持性能の評価は、実際のチューブにて引張試験を行い、降伏点強度を測定することにより実施した。

降伏点強度測定：SAE J2043の治具を使用し、引張速度100mm/minにて測定する。

変化率(%) =  $100 \times (\text{熱曲げ加工品または} 150^\circ\text{C} \times 240 \text{時間熱処理品の降伏点強度} - \text{未処理品の降伏点強度}) / \text{未処理品の降伏点強度}$

(実施例1)

ポリエステル系エラストマー (ASTM D790の方法により測定された曲げ弾性率 550MPa ポリエステル系エラストマー) を用いて外径 $\phi 8\text{mm}$ 、内径 $\phi 6\text{mm}$ 、厚み1mmの単層チューブを押出し成形した。

(実施例2)

ポリエステル系エラストマー（ASTM D790の方法により測定された曲げ弾性率 160MPa ポリエステル系エラストマー）を用いて外径 $\phi$  8 mm、内径 $\phi$  6 mm、厚み 1 mmの単層チューブを押出し成形した。

（実施例 3）

ポリエステル系エラストマー（ASTM D790の方法により測定された曲げ弾性率 480MPa ポリエステル系エラストマー）を用いて外径 $\phi$  8 mm、内径 $\phi$  6 mm、厚み 1 mmの単層チューブを押出し成形した。

（実施例 4）

ポリエステル系エラストマー（ASTM D790の方法により測定された曲げ弾性率 700MPa ポリエステル系エラストマー）を用いて外径 $\phi$  8 mm、内径 $\phi$  6 mm、厚み 1 mmの単層チューブを押出し成形した。

（実施例 5）

押出成形によって、ポリエステル系エラストマー（ASTM D790の方法により測定された曲げ弾性率 550MPa ポリエステル系エラストマー）で成形される内層（肉厚 0.9 mm）と、ポリブチレンテレフタレート樹脂で成形される外層（肉厚 0.1 mm）と、を有する外径 $\phi$  8 mm、内径 $\phi$  6 mm、厚み 1 mmの2層構造のチューブを得た。

（実施例 6）

押出成形によって、ポリエステル系エラストマー（ASTM D790の方法により測定された曲げ弾性率 550MPa ポリエステル系エラストマー）で成形される内層（肉厚 0.9 mm）と、ポリブチレンナフタレート樹脂で成形される外層（肉厚 0.1 mm）と、を有する外径 $\phi$  8 mm、内径 $\phi$  6 mm、厚み 1 mmの2層構造のチューブを得た。

（実施例 7）

押出成形によって、ポリブチレンテレフタレート樹脂で成形される内層（肉厚 0.1 mm）と、ポリエステル系エラストマー（ASTM D790の方法により測定された曲げ弾性率 550MPa ポリエステル系エラストマー）で成形される外層（肉厚 0.9 mm）と、を有する外径 $\phi$  8 mm、内径 $\phi$  6 mm、厚み 1 mmの2層構造のチューブを得た。

## (実施例 8)

押出成形によって、ポリブチレンナフタレート樹脂で成形される内層（肉厚 0.1 mm）と、ポリエステル系エラストマー（ASTM D790 の方法により測定された曲げ弾性率 550 MPa ポリエステル系エラストマー）で成形される外層（肉厚 0.9 mm）と、を有する外径  $\phi$  8 mm、内径  $\phi$  6 mm、厚み 1 mm の 2 層構造のチューブを得た。

## (実施例 9)

押出成形によって、ポリエステル系エラストマー（ASTM D790 の方法により測定された曲げ弾性率 160 MPa ポリエステル系エラストマー）で成形される内層（肉厚 0.45 mm）と、ポリブチレンテレフタレート樹脂で成形される中間層（肉厚 0.1 mm）と、（ASTM D790 の方法により測定された曲げ弾性率 550 MPa ポリエステル系エラストマー）で成形される外層（肉厚 0.45 mm）と、を有する外径  $\phi$  8 mm、内径  $\phi$  6 mm、厚み 1 mm の 3 層構成のチューブを得た。

## (実施例 10)

押出成形によって、ポリエステル系エラストマー（ASTM D790 の方法により測定された曲げ弾性率 160 MPa ポリエステル系エラストマー）で成形される内層（肉厚 0.45 mm）と、ポリブチレンナフタレート樹脂で成形される中間層（肉厚 0.1 mm）と、（ASTM D790 の方法により測定された曲げ弾性率 550 MPa ポリエステル系エラストマー）で成形される外層（肉厚 0.45 mm）と、を有する外径  $\phi$  8 mm、内径  $\phi$  6 mm、厚み 1 mm の 3 層構成のチューブを得た。

## (比較例 1)

外部可塑化ナイロン 11 を用いて、外径  $\phi$  8 mm、内径  $\phi$  6 mm、厚み 1 mm の単層チューブを押出成形した。

## (比較例 2)

外部可塑化ナイロン 12 を用いて、外径  $\phi$  8 mm、内径  $\phi$  6 mm、厚み 1 mm の単層チューブを押出成形した。

## (比較例 3 ~ 13)

表に示す材料を用いて、表に示す構成を有する外径 $\phi$  8 mm、内径 $\phi$  6 mm、厚み 1 mm のチューブを押出成形した。なお、比較例 3 ～ 13 のチューブの各層の厚み (mm) は以下の通りである。

比較例 3 : 内層 / 中間層 / 接着剤層 / 外層 = 0.1 / 0.1 / 0.1 / 0.7

比較例 4 : 内層 / 接着剤層 / 外層 = 0.45 / 0.1 / 0.45

比較例 5 : 内層 / 中間層 1 / 中間層 2 / 中間層 3 / 外層 = 0.45 / 0.15 / 0.05 / 0.05 / 0.30

比較例 6 : 内層 / 中間層 1 / 中間層 2 / 外層 = 0.35 / 0.3 / 0.1 / 0.25

比較例 7 : 内層 / 接着剤層 1 / 外層 = 0.1 / 0.1 / 0.8

比較例 8 : 内層 / 接着剤層 1 / 中間層 / 接着剤層 2 / 外層 = 0.35 / 0.1 / 0.1 / 0.1 / 0.35

比較例 9 : 内層 / 接着剤層 / 外層 = 0.2 / 0.1 / 0.7

比較例 10 : 内層 / 接着剤層 / 外層 = 0.2 / 0.1 / 0.7

比較例 11 : 内層 / 中間層 / 外層 = 0.4 / 0.2 / 0.4

比較例 12 : 内層 / 接着剤層 1 / 中間層 / 接着剤層 2 / 外層 = 0.3 / 0.1 / 0.2 / 0.1 / 0.3

比較例 13 : 内層 / 接着剤層 / 外層 = 0.1 / 0.1 / 0.8

上記実施例と比較例で得たチューブについて、物性を測定した。それらの試験結果を表 1 ～ 4 に示す。なお、表中の省略記号の詳細は次の通りである。

(内) : チューブ内層

(外) : チューブ外層

PBN : ポリブチレンナフタレート樹脂

PBT : ポリブチレンテレフタレート樹脂

PA6 : ナイロン 6 樹脂

PA6.66 : ナイロン 6 / 6.6 共重合樹脂

PA11 : ナイロン 11 樹脂

PA12 : ナイロン 12 樹脂

EVOH : エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂

E T F E：エチレン・テトラフルオロエチレン共重合樹脂

P V d F：ポリフッ化ビニリデン樹脂

T H V：テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・フッ化ビニリデン共重合樹脂

P P S：ポリフェニレンサルファイド樹脂

耐熱性樹脂チューブ総合評価を表 1 に示す。なお、表 1 において、判定基準は以下の通りとした。

**【0042】**

形状保持性能：角度変化量  $\pm 10^\circ$  以下：○、 $\pm 10^\circ$  以上：×

寸法安定性能：内径変化率  $\pm 2\%$  以下：○、 $\pm 2\%$  以上：×

柔軟性の保持性能：降伏点強度変化率  $\pm 30\%$  以下：○、 $\pm 30\%$  以上：×

**【0043】**

【表 1】

【表 1】

	チューブ構成	形状保持性能 熱曲げ加工温度(°C)				寸法安定 性能	柔軟性の 保持性能
		160	180	190	200		
実施例1	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率: 550MPa)	×	×	○	○	○	○
実施例2	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率: 160MPa)	×	×	○	○	○	○
実施例3	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率: 480MPa)	×	×	○	○	○	○
実施例4	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率: 700MPa)	×	×	○	○	○	○
実施例5	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率550 MPa)/PBT(外)	×	×	○	○	○	○
実施例6	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率550 MPa)/PBN(外)	×	×	○	○	○	○
実施例7	(内)PBT/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾 性率550MPa)(外)	×	×	○	○	○	○
実施例8	(内)PBN/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾 性率550MPa)(外)	×	×	○	○	○	○
実施例9	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率160 MPa)/PBT/ポリエステル系エラストマー(曲げ 弾性率550MPa)	×	×	○	○	○	○
実施例10	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率160 MPa)/PBN/ポリエステル系エラストマー(曲げ 弾性率550MPa)	×	×	○	○	○	○
比較例1	外部可塑化PA11	○	変形	融解	融解	×	×
比較例2	外部可塑化PA12	○	融解	融解	融解	×	×
比較例3	(内)導電ETFE/ETFE/接着性樹脂 /PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例4	(内)PA6/接着性樹脂/PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例5	(内)PA6/EVOH/PA6/変性ホリオレフィン /PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例6	(内)PA6/PA6・66/変性ホリオレフィン /PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例7	(内)PBT/接着性樹脂/PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例8	(内)PA12/接着性樹脂/PBT/接着性樹脂 /PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例9	(内)THV/接着性樹脂/PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例10	(内)PVdF/接着性樹脂/PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例11	(内)PA12/PVdF/PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例12	(内)PA12/接着性樹脂/PVdF/接着性樹脂 /PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×
比較例13	(内)PPS/接着性樹脂/PA12(外)	○	融解	融解	融解	×	×

形状保持性能: 角度変化量  $\pm 10^\circ$  以下: ○、 $\pm 10^\circ$  以上: ×

寸法安定性能: 内径変化率  $\pm 2\%$  以下: ○、 $\pm 2\%$  以上: ×

柔軟性の保持性能: 降伏点強度変化率  $\pm 30\%$  以下: ○、 $\pm 30\%$  以上: ×

角度変化量 (判定基準:  $\pm 10^\circ$  以下) を表 2 に示す。

【0044】

【表 2】

【表 2】

実施例	チューブ構成	熱曲げ加工 (180°C × 30分)	熱曲げ加工 (180°C × 30分)	熱曲げ加工 (190°C × 30分)	熱曲げ加工 (200°C × 30分)
		熱曲げ加工品を 150°C × 1h 熱処理後	熱曲げ加工品を 150°C × 1h 熱処理後	熱曲げ加工品を 150°C × 1h 熱処理後	熱曲げ加工品を 150°C × 1h 熱処理後
実施例1	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率: 550MPa)	×	×	○	◎
実施例2	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率: 180MPa)	×	×	○	◎
実施例3	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率: 480MPa)	×	×	○	◎
実施例4	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率: 700MPa)	×	×	○	◎
実施例5	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率 550MPa)/PBT(外)	×	×	○	◎
実施例6	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率 550MPa)/PBN(外)	×	×	○	◎
実施例7	(内)PBT/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率 550MPa)(外)	×	×	○	◎
実施例8	(内)PBN/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率 550MPa)(外)	×	×	○	◎
実施例9	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率 180MPa)/PBT/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率 550MPa)	×	×	○	◎
実施例10	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率 180MPa)/PBN/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率 550MPa)	×	×	○	◎
比較例1	外部可塑化PA11	×	○	変形	融解
比較例2	外部可塑化PA12	×	○	融解	融解
比較例3	(内)導電ETFE/ETFE/接着性樹脂/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例4	(内)PA6/接着性樹脂/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例5	(内)PA6/EVOH/PA6/変性ポリオレフィン/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例6	(内)PA6/PA6-66/変性ポリオレフィン/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例7	(内)PBT/接着性樹脂/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例8	(内)PA12/接着性樹脂/PBT/接着性樹脂/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例9	(内)THV/接着性樹脂/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例10	(内)PVdF/接着性樹脂/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例11	(内)PA12/PVdF/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例12	(内)PA12/接着性樹脂/PVdF/接着性樹脂/PA12(外)	×	○	融解	融解
比較例13	(内)PPS/接着性樹脂/PA12(外)	×	○	融解	融解

◎: ±5° 以下、○: ±5~10°、×: ±10° 以上

内径変化率(判定基準: ±2%以下)を表3に示す。

【0045】

【表 3】

【表 3】

実施例	チューブ構成	内径変化率					
		160℃×30分 熱曲げ加工 後	熱曲げ加工 品を150℃× 1h熱処理後	180℃×30分 熱曲げ加工 後	熱曲げ加工 品を150℃× 1h熱処理後	200℃×30分 熱曲げ加工 後	熱曲げ加工 品を150℃× 1h熱処理後
実施例1	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率:550MPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率:160MPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率:480MPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	ポリエステル系エラストマー単層(曲げ弾性率:700MPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率550MPa)/PBT(外)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率550MPa)/PBN(外)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	(内)PBT/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率550MPa)(外)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	(内)PBN/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率550MPa)(外)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率160MPa)/PBT/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率550MPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例10	(内)ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率160MPa)/PBN/ポリエステル系エラストマー(曲げ弾性率550MPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	外部可塑性PA11	○	×	×	×	—	—
比較例2	外部可塑性PA12	○	×	—	—	—	—
比較例3	(内)導電ETFE/ETFE/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例4	(内)PA6/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例5	(内)PA6/EVOH/PA6/変性ポリオレフィン/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例6	(内)PA6/PA6-66/変性ポリオレフィン/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例7	(内)PBT/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例8	(内)PA12/接着性樹脂/PBT/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例9	(内)THV/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例10	(内)PVdF/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例11	(内)PA12/PVdF/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例12	(内)PA12/接着性樹脂/PVdF/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例13	(内)PPS/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—

◎: ±1%以下 ○: ±1~2% ×: ±2%以上

降伏点強度変化率(判定基準: ±30%以下)を表4に示す。

【0046】

【表 4】

【表 4】

実施例	チューブ構成	降伏点強度変化率					
		160℃×30分 熱曲げ加工後	熱曲げ加工品 を150℃×240h 熱処理後	180℃×30分 熱曲げ加工後	熱曲げ加工品 を150℃×240h 熱処理後	200℃×30分 熱曲げ加工後	熱曲げ加工品 を150℃× 240h熱処理後
実施例1	ポリエステル系エラストマー単層 (曲げ弾性率: 550MPa)	◎	○	◎	○	◎	○
実施例2	ポリエステル系エラストマー単層 (曲げ弾性率: 160MPa)	○	○	○	○	○	○
実施例3	ポリエステル系エラストマー単層 (曲げ弾性率: 480MPa)	◎	○	◎	○	◎	○
実施例4	ポリエステル系エラストマー単層 (曲げ弾性率: 700MPa)	◎	○	◎	○	◎	○
実施例5	(内)ポリエステル系エラストマー (曲げ弾性率550MPa)/PBT(外)	◎	○	◎	○	◎	○
実施例6	(内)ポリエステル系エラストマー (曲げ弾性率550MPa)/PBN (外)	◎	○	◎	○	◎	○
実施例7	(内)PBT/ポリエステル系エラストマー (曲げ弾性率550MPa)(外)	◎	○	◎	○	◎	○
実施例8	(内)PBN/ポリエステル系エラストマー (曲げ弾性率550MPa)(外)	◎	○	◎	○	◎	○
実施例9	(内)ポリエステル系エラストマー (曲げ弾性率160MPa)/PBT/ポ リエステル系エラストマー(曲げ弾 性率550MPa)	◎	○	◎	○	◎	○
実施例10	(内)ポリエステル系エラストマー (曲げ弾性率160MPa)/PBN/ポ リエステル系エラストマー(曲げ弾 性率550MPa)	◎	○	◎	○	◎	○
比較例1	外部可塑化PA11	○	×	○	×	×	—
比較例2	外部可塑化PA12	○	×	—	—	—	—
比較例3	(内)導電ETFE/ETFE/接着性樹 脂/PA12(外)	◎	×	—	—	—	—
比較例4	(内)PA6/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例5	(内)PA6/EVOH/PA6/変性ポリレ フィン/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例6	(内)PA6/PA6-66/変性ポリレフィン /PA12(外)	◎	×	—	—	—	—
比較例7	(内)PBT/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例8	(内)PA12/接着性樹脂/PBT/接 着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例9	(内)THV/接着性樹脂/PA12(外)	◎	×	—	—	—	—
比較例10	(内)PVdF/接着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例11	(内)PA12/PVdF/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例12	(内)PA12/接着性樹脂/PVdF/接 着性樹脂/PA12(外)	○	×	—	—	—	—
比較例13	(内)PPS/接着性樹脂/PA12(外)	◎	×	—	—	—	—

◎: ±10%以下、○: ±10~30%、×: ±30%以上

【0047】

## 【発明の効果】

本発明の耐熱性樹脂チューブによれば、以下の効果を有する。

使用環境雰囲気温度以上の温度で熱曲げ加工が可能で、熱曲げ加工後、使用雰囲気温度中に放置後も、曲げ形状の保持性に優れている。

**【0048】**

曲げ形状の戻り量が少なく、寸法変化が小さく、また柔軟性を保持することができる。

**【0049】**

180℃以上の温度で熱曲げ加工が可能で、好ましくは190℃以上、更に好ましくは200℃以上で熱曲げ加工が可能である。

**【0050】**

熱曲げ加工後に、150℃雰囲気中で1時間熱処理後において、曲げ形状の戻り量が±10°以下である。

**【0051】**

熱曲げ加工後に、150℃雰囲気中で1時間熱処理後において、内径変化が±2%以下である。

**【0052】**

熱曲げ加工後に、150℃雰囲気中で240時間熱処理後において、降伏点強度変化率が±30%以下である。

**【0053】**

多層構成のチューブについては、その全ての構成材料をポリエステル系材料にて成形したので、リユース（再使用）が可能である。

**【0054】**

廃棄時に焼却処理が可能で、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>および、ハロゲンを含む有毒ガスを発生しないので、耐環境性に優れている。

**【0055】**

強度と柔軟性のバランスを保ち、軽量でコンパクトな配管が可能である。

**【0056】****【図面の簡単な説明】****【0057】****【図1】**

耐熱性チューブの一実施例の斜視図である。

**【0058】**

## 【図 2】

耐熱性チューブの他の実施例の斜視図である。

【 0 0 5 9 】

## 【図 3】

耐熱性チューブのさらに他の実施例の斜視図である。

【 0 0 6 0 】

## 【図 4】

耐熱性チューブのさらに他の実施例の斜視図である。

【 0 0 6 1 】

## 【図 5】

耐熱性チューブのさらに他の実施例の斜視図である。

【 0 0 6 2 】

## 【図 6】

チューブの熱曲げ加工方法を説明する平面図である。

【 0 0 6 3 】

## 【図 7】

チューブの熱曲げ加工方法を説明する正面図である。

【 0 0 6 4 】

## 【図 8】

チューブ熱曲げ加工品の形状保持性能の評価方法を説明する図である。

【 0 0 6 5 】

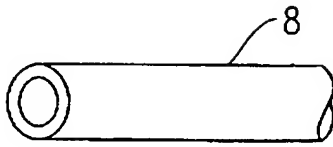
## 【符号の説明】

- 1 耐熱性チューブ
- 2 熱曲げ加工型
- 8 チューブ
- 1 0 チューブ
- 1 1 内層
- 1 2 外層
- 2 0 チューブ

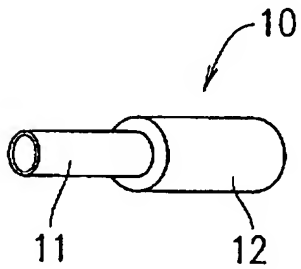
- 2 1 内層
- 2 2 外層
- 3 1 内層
- 3 2 中間層
- 3 3 外層
- 3 0 チューブ
- 4 0 チューブ
- 4 1 蛇腹部

【書類名】 図面

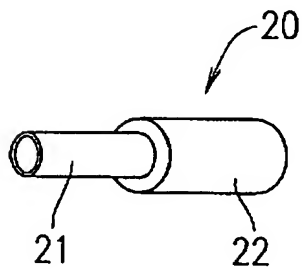
【図 1】



【図 2】

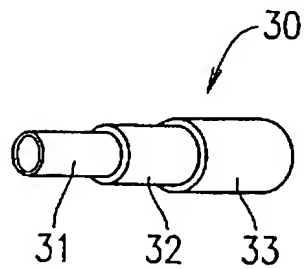


【図 3】

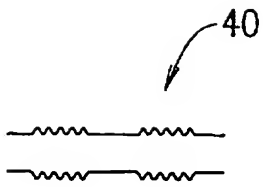


【0070】

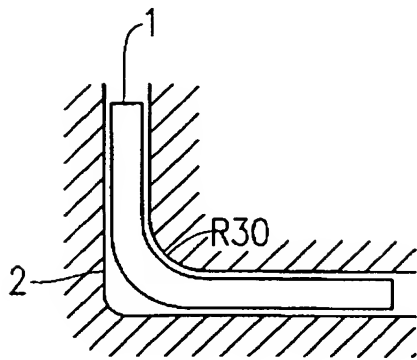
【図 4】



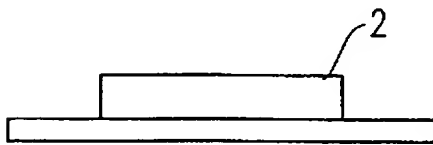
【図 5】



【図 6】

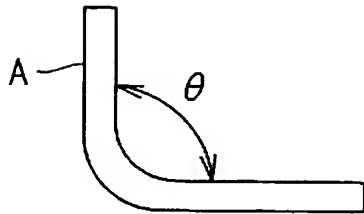


【図 7】

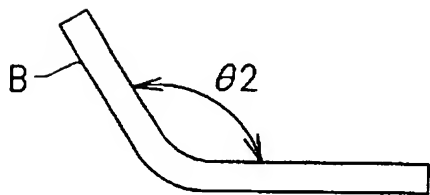


【図 8】

熱曲げ加工後



150°C × 1h 熱処理後



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【目的】** 使用環境雰囲気以上の温度で熱曲げ加工が可能で、熱曲げ加工後、使用雰囲気温度中に放置後も、曲げ形状の保持性に優れた耐熱性チューブを提供すること。

**【構成】** 耐熱性樹脂チューブは、ポリエステル系エラストマーから実質的になる耐熱性樹脂チューブであって、形状保持性能試験における角度変化量が $\pm 10^\circ$ 以下であり、寸法安定性能試験における内径変化率が $\pm 2\%$ 以下であり、柔軟性の保持性能試験における降伏点強度変化率が $\pm 30\%$ 以下である。

**【選択図】** 図 1

特願 2 0 0 1 - 2 2 0 4 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 4 7 2 5 8 ]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 5 月 1 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号
氏 名	ニッタ・ムアー株式会社